

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 541.49+546.121+547.496.3

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ИОДИДОВ НЕОДИМА И ГАДОЛИНИЯ С ТИОКАРБАМИДОМ

Л.Ю. Аликберова, профессор, *Д.В. Альбов, научный сотрудник,
Т.А. Антоненко, студент, И.М. Кочетова, студент, Н.С. Рукк, доцент
кафедра Неорганической химии, МИТХТ им. М.В. Ломоносова
*Химический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова
e-mail: alikberovalyu@mail.ru

Представлены данные по синтезу, ИК спектроскопическому и рентгеноструктурному исследованию тиокарбамидных комплексов иодидов неодима и гадолиния состава $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9]\text{I}_3 \cdot 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ и $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_9]\text{I}_3 \cdot 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2$. Показано, что в их кристаллической структуре присутствуют катионы нонааквалантаноидов (форма полиэдра – одношапочная тетрагональная антипризма), внешнесферные молекулы тиокарбамида и некоординированные иодид-ионы. Плоские молекулы тиокарбамида, объединенные между собой водородными связями, расположены взаимно перпендикулярно и образуют гофрированные слои, в полостях которых располагаются аквакатионы лантаноидов и иодид-ионы. Водородные связи образуются также между молекулами тиокарбамида и иодид-анионами и с аквакатионами.

Data concerning the synthesis, IR-spectra, and single crystal X-ray studies for neodymium iodide and gadolinium iodide – thiourea complexes of the general composition $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9]\text{I}_3 \cdot 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}$) are presented. It has been demonstrated that in the solid state the title compounds are composed from $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ cations (polyhedron: monocapped tetragonal antiprism) as well as from non-coordinated thiourea molecules and iodide ions. Due to hydrogen bond formation mutually perpendicular flat molecules of thiourea are combined into goffered layers, nonaquaquations of lanthanides and iodide-ions being located in the cavities between these layers. The existence of hydrogen bonding between the mentioned species has been underlined.

Ключевые слова: иодид неодима, иодид гадолиния, тиокарбамид, комплексы, кристаллическая структура, ИК-спектры, синтез.

Key words: neodymium(III) iodide, gadolinium(III) iodide, thiourea, complexes, crystal structure, IR spectra, synthesis.

Исследование взаимодействия солей редкоземельных элементов с серусодержащими амидными лигандами, в частности, с тиокарбамидом $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, вызывает большой интерес, поскольку позволяет выявить закономерности координации некислородных амидных лигандов и рассмотреть возможные пути термического разложения этих соединений с получением оксидных, сульфидных и оксосульфидных производных [1]. Особенно перспективны в этом отношении комплексы иодидов лантаноидов, поскольку для тиокарбамида характерно специфическое взаимодействие с иодом, который выделяется при нагревании соответствующих соединений на воздухе. Отметим, что тиокарбамид и его производные обладают физиологической активностью: они подавляют тиреоидные гормоны (гормоны щитовидной железы – тироксин и трийодтиронин). Таким образом, тиокарбамидные производные могут иметь практическое значение при разработке препаратов для лечения заболеваний, характеризующихся гиперфункцией щитовидной железы.

Ранее были выделены в кристаллическом состоянии соединения ацетатов, пропионатов, хлоридов, перхлоратов и иодидов некоторых лантаноидов с тиокарбамидом [2–7]. В частности, при изучении фазовых равновесий в системах $\text{LnI}_3 - \text{CS}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Er}, \text{Tb}, \text{Nd}$) при 0°C [5 – 7] установлено образование кристаллических инконгруэнтно раствори-

мых комплексных соединений состава $\text{LnI}_3 \cdot 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. На основании данных ИК спектроскопии высказано предположение, что в кристаллах комплексов содержатся аквакатионы состава $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$, а молекулы тиокарбамида и дополнительные молекулы воды удерживаются во внешней сфере комплексов за счет водородных связей. Однако детальное исследование структуры данных комплексов не проводилось.

Настоящая работа посвящена синтезу тиокарбамидных производных иодидов неодима и гадолиния при комнатной температуре и установлению их строения методом рентгеноструктурного анализа.

Экспериментальная часть

Исходными веществами для синтеза комплексов служили нонагидраты иодидов неодима и гадолиния, синтезированные по известной методике [7] из карбонатов соответствующих лантаноидов и иодоводородной кислоты и тиокарбамид квалификации «осч 14 – 3» (ТУ 6-09-3975-75).

Синтез комплексных соединений проводили при комнатной температуре, смешивая $\text{LnI}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ в молярном отношении 1:1.7 – 1:1.8. Для гомогенизации к каждой реакционной смеси добавляли по несколько капель воды до образования прозрачных растворов. После выдерживания на воздухе из растворов выделяются инконгруэнтно раство-

римые в воде призматические кристаллы светло-желтого цвета в случае Gd и светло-розового цвета в случае Nd. Выделение кристаллических комплексов наблюдается только в условиях 10 – 15%-ного (мол.) избытка LnI_3 по сравнению со стехиометрическим количеством [5, 6].

Полученные кристаллы анализировали на содержание лантаноида титрованием с трилоном Б [5]; содержание тиокарбамида определяли методом обратного иодометрического титрования. Относительная ошибка определения в обоих случаях не превышала $\pm 0.2\%$.

ИК спектры поглощения новых комплексных соединений записывали на ИК спектрометре ФТ–02 «Инфралюм» в интервале $400 - 3800 \text{ см}^{-1}$. Препараты для съемки готовили в

виде суспензий в вазелиновом масле.

Экспериментальные интенсивности дифракционных отражений получали при комнатной температуре на дифрактометре CAD–4 [8] (AgK_α или MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование). Параметры элементарной ячейки определяли и уточняли по 25 рефлексам в интервале углов θ $14-15^\circ$ (для производного гадолия) и θ $11-12^\circ$ (для производного неодима).

Результаты и их обсуждение

Согласно данным химического анализа (табл. 1), в полученных соединениях на 1 моль иодида лантаноида приходится 2 моль тиокарбамида.

Таблица 1. Результаты химического анализа $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9]\text{I}_3 \cdot 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ (I) и $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_9]\text{I}_3 \cdot 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ (II).

Ln	Вычислено, масс. %		Найдено, масс. %		Молярное отношение $\text{LnI}_3 : \text{CS}(\text{NH}_2)_2$
	Ln	$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$	Ln	$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$	
Nd	17.19	18.12	17.1	18.1	1 : 2.00
Gd	18.45	17.86	18.3	17.8	1 : 2.01

Результаты расчета штрихдиаграмм для указанных соединений показали, что они существенно отличаются от полученных ранее для комплексов $\text{LnI}_3 \cdot 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Ln – La, Gd, Er, Tb, Nd). Очевидно, различно и строение описанных в литературе [5, 6] и полученных нами комплексов.

Частоты максимумов основных полос поглощения в ИК спектрах тиокарбамидных комп-

лексов I и II представлены в табл. 2. В отличие от ранее изученных $\text{LnI}_3 \cdot 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [5–7], в ИК спектрах I и II наблюдается некоторое смещение полос поглощения валентных колебаний C–S в сторону более низких частот, что указывает на участие молекул тиокарбамида в образовании водородных связей.

Полученные комплексы исследованы методом рентгеноструктурного анализа.

Таблица 2. Частоты максимумов основных полос поглощения (см^{-1}) в ИК спектрах тиокарбамида и комплексных соединений $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9]\text{I}_3 \cdot 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ (I) и $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_9]\text{I}_3 \cdot 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ (II).

$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$	I	II	Отнесение полос
488	465	491	$\delta(\text{NCN})$
632			$\nu(\text{CS})$
730	717	716	$\nu(\text{CS})$
1084	1035	1034	$\nu(\text{CN})$
	1089	1091	
1414	1378	1398	$\nu(\text{CN}) + \delta(\text{HOH})$
	1445	1464	
1473	1466	1485	$\nu(\text{CN})$
1618	1611	1610	$\delta(\text{NH}_2)$
3175	3161	3200	$\nu(\text{NH}) + \nu(\text{OH})$
3277	3368	3400	
3380			

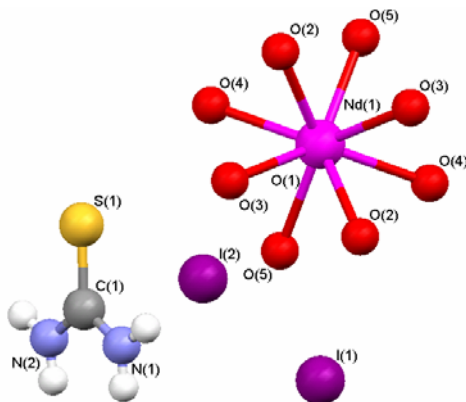
Основные параметры эксперимента и кристаллографические характеристики соединений приведены в табл. 3. Поправка на поглощение сделана методом ψ -сканирования отдельных рефлексов. Первичную обработку массива экспериментальных данных проводили по комплексу программ WinGX [9].

Все последующие расчеты выполняли в рамках комплекса программ SHELX97 [10]. Кристаллическую структуру определяли прямыми методами с последующим уточнением

позиционных и тепловых параметров в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода вводили в вычисленные позиции и уточняли в изотропном приближении. Координаты атомов и другие параметры кристаллической структуры соединений $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9]\text{I}_3 \cdot 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ (Ln = Nd, Gd) депонированы в Кембриджском банке структурных данных: CCDC 756954 (I), 756953 (II) (<http://www.ccdc.cam.ac.uk>; e-mail: data_request@ccdc.cam.ac.uk).

Таблица 3. Кристаллографические характеристики, детали рентгенодифракционного эксперимента и уточнения структуры соединений $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9]\text{I}_3 \cdot 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ (I) и $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_9]\text{I}_3 \cdot 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ (II).

	I	II
Эмпирическая формула	$\text{C}_2 \text{H}_{26} \text{I}_3 \text{N}_4 \text{Nd} \text{O}_9 \text{S}_2$	$\text{C}_2 \text{H}_{26} \text{Gd} \text{I}_3 \text{N}_4 \text{O}_9 \text{S}_2$
Молекулярная масса	839.33	852.21
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	$C 2/c$	$C 2/c$
a , Å	24.864(5)	24.801(10)
b , Å	8.424(3)	8.3830(19)
c , Å	14.114(4)	14.079(8)
β , град.	124.58(3)	124.56(3)
V , Å ³	2433.9(12)	2411(2)
T , К	293(2)	293(2)
Z	4	4
$\rho_{\text{выч.}}$, г/см ³	2.291	2.298
Излучение	MoK_α	AgK_α
$\mu(\text{K}_\alpha)$, мм ⁻¹	3.252	6.750
Область углов θ , град.	1.5-20	2-26
Интервал индексов	$-28 \leq h \leq 30$; $-10 \leq k \leq 9$; $-13 \leq l \leq 17$	$-30 \leq h \leq 9$; $-9 \leq k \leq 10$; $-14 \leq l \leq 17$
Размеры кристалла, мм	0.2 x 0.2 x 0.2	0.3 x 0.3 x 0.3
Объем эксперимента	4427	4752
Всего отражений	2302	2361
Независимых отражений	2011	2179
Число уточняемых параметров	98	99
GooF	1.087	1.099
R -фактор $R1/wR2 [I \geq 2\sigma(I)]$	0.0439/0.0375	0.0406/0.0374
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$, э/Å ³	1.477 / -1.306	2.383 / -1.625

Рис. 1. Молекулярная структура соединения $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9]\text{I}_3 \cdot 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ (I).Значения некоторых длин связей d , Å:

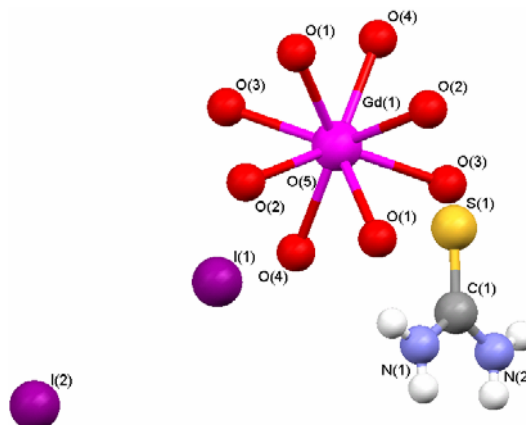
$\text{Nd}(1)-\text{O}(1) = 2.497(5)$; $\text{Nd}(1)-\text{O}(2) = 2.490(4)$;
 $\text{Nd}(1)-\text{O}(3) = 2.482(4)$; $\text{Nd}(1)-\text{O}(4) = 2.490(4)$;
 $\text{Nd}(1)-\text{O}(5) = 2.478(4)$; $\text{S}(1)-\text{C}(1) = 1.704(8)$; $\text{N}(1)-\text{C}(1) = 1.247(10)$; $\text{N}(2)-\text{C}(1) = 1.293(11)$ Å.

Отдельные валентные углы ω (град.) в структуре I:

$\text{N}(1)-\text{C}(1)-\text{N}(2) = 116.4(8)$; $\text{N}(1)-\text{C}(1)-\text{S}(1) = 121.8(6)$; $\text{N}(2)-\text{C}(1)-\text{S}(1) = 121.8(6)$.

Рентгеноструктурное исследование тиокарбамидных комплексов иодидов неодима и гадолиния показало присутствие в кристаллах аквакатионов (форма полиэдра – одношапочная тетрагональная антипризма), внешнесферных молекул тиокарбамида и некоординированных иодионов. Молекулярная структура комплексов, получен-

ная с использованием программы MERCURY CSD 1.5 [12], показана на рис. 1 ($[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_9]\text{I}_3 \cdot 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2$) и 2 ($[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9]\text{I}_3 \cdot 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2$).

Рис. 2. Молекулярная структура соединения $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_9]\text{I}_3 \cdot 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ (II).Значения некоторых длин связей d , Å:

$\text{Gd}(1)-\text{O}(1) = 2.457(4)$; $\text{Gd}(1)-\text{O}(2) = 2.444(4)$;
 $\text{Gd}(1)-\text{O}(3) = 2.449(4)$; $\text{Gd}(1)-\text{O}(4) = 2.428(5)$;
 $\text{Gd}(1)-\text{O}(5) = 2.467(5)$; $\text{S}(1)-\text{C}(1) = 1.679(9)$; $\text{N}(1)-\text{C}(1) = 1.290(11)$; $\text{N}(2)-\text{C}(1) = 1.273(11)$ Å.

Отдельные валентные углы ω (град.) в структуре II:

$\text{N}(1)-\text{C}(1)-\text{N}(2) = 112.0(9)$; $\text{N}(1)-\text{C}(1)-\text{S}(1) = 124.3(7)$; $\text{N}(2)-\text{C}(1)-\text{S}(1) = 123.7(6)$.

Плоские молекулы тиокарбамида, объединенные с иодид-ионами водородными связями (2.890 – 3.003 Å), расположены взаимно пер-

пендикулярно; при этом они обращены друг к другу амидными группами (на рис. 3 в качестве примера приведена кристаллическая структура соединения неодима). Соседние, параллельно расположенные молекулы тиокарбамида сближены примерно до 4.135 Å. В отличие от кристаллических ацетатных комплексов лантана и самария с тиокарбамидом [2, 3] атомы серы обращены в сторону акваиона лантаноида.

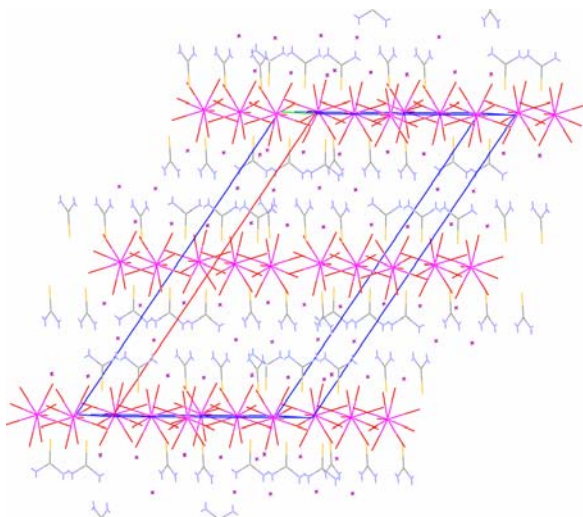


Рис. 3. Упаковка в кристаллах соединения I: вид вдоль оси *b*.

Сами молекулы тиокарбамида, входящие в кристаллы, подвергаются искажению. В частности, связь C–S несколько укорачивается по сравнению с исходным тиокарбамидом, где ее длина составляет 1.71 Å (рис. 1 и 2). Связи C–N также становятся несимметричными и более короткими: 1.246 и 1.294 (I), 1.272 и 1.290 (II)

вместо одинаковых длин в $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, равных 1.33 Å. Валентный угол N–C–N в «связанных» молекулах тиокарбамида несколько отличается от соответствующего угла для свободного $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, где он равен 115.6°. Эти результаты согласуются с данными ИК спектров полученных комплексов.

Молекулы тиокарбамида, как видно из рис. 3, образуют колонки, в полостях которых располагаются аквакатионы гадолиния и иодид-ионы.

Заключение

Установлено, что при комнатной температуре кристаллизуются соединения несколько иного состава, чем при 0°C (они содержат не 10, а 9 молекул воды). Отметим, что во внутренней координационной сфере аквакомплекса лантаноида находится, как правило, девять молекул воды. Наличие десяти молекул воды в соединениях, образующихся при 0°C [5–7], может быть связано с вхождением дополнительной молекулы в полость кристаллической решетки либо формированием необычного катиона декакваалантаноида. Возможно, это обусловлено особой структурой жидкой фазы при 0°C, характеризующейся наличием большого количества водородных связей. Кроме того, в силу высокой растворимости исходных иодидов лантаноидов (вблизи границы полной гидратации) практически весь растворитель удерживается в составе гидратных оболочек катионов лантаноидов, иодид-анионов и молекул тиокарбамида. При кристаллизации комплексов в условиях низкой температуры вероятен захват дополнительной молекулы воды, чего не происходит при комнатной температуре.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Новожилов, А. Л. Особенности разложения тиомочевинны и кинетика процессов синтеза сульфида кадмия в низкотемпературных расплавах / А. Л. Новожилов, В. П. Тимченко // Сб. научных трудов СтГТУ. Сер. Физико-химическая. – 1999. – Вып. 2. – С. 68–77.
2. Кристаллическая структура монотиокарбамида (моноакватриацетато)самария(III) $[\text{Sm}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{SC}(\text{NH}_2)_2$ / Г. В. Романенко [и др.] // Журн. структ. химии. – 1981. – Т. 22, № 5. – С. 120–123.
3. Кристаллоструктурное исследование комплексных соединений ацетатов и пропионатов РЗЭ с мочевиной и тиомочевинной. Кристаллическая структура комплекса диакватриацетата лантана с тиомочевинной $[\text{La}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{SC}(\text{NH}_2)_2$ / Г. В. Романенко [и др.] // Журн. структ. химии. – 1980. – Т. 21, № 3. – С. 120–126.
4. Осипова, Т. А. Кристаллохимическое исследование тиокарбамидных комплексов перхлоратов РЗЭ иттриевой группы / Т. А. Осипова, Л. Н. Сальникова // Физикохимическое исследование равновесий в растворах : межвуз. сб. науч. тр. – Ярославль. – 1983. – № 202. – С. 66–68.
5. Взаимодействие иодидов неодима и тербия с тиокарбамидом при 0°C в водной среде. / Л. Ю. Аликберова [и др.] // Журн. неорган. химии. – 1988. – Т. 33, № 3. – С. 777–779.
6. Взаимодействие иодидов лантана, гадолиния и эрбия с тиокарбамидом при 0° С в водной среде. / Л. Ю. Аликберова [и др.] // Журн. неорган. химии. – 1992. – Т. 37, № 8. – С. 1911–1913.
7. Studies on the interaction of neodymium and terbium iodides with thiocarbamide / N. Tang, L. Yu. Alikberova, G. P. Loginova, B. D. Stepin, M. Y. Tan // Books of Abstr. XXV Intern. Conf. on Coordination Chemistry, Nanjing, China. – Nanjing. – 1987. – P. 586.
8. Enraf-Nonius CAD-4 Software. Version 5.0. Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands, 1989.
9. Farrugia, L. J. WinGX. X-Ray Crystallographic Programs for Windows / L. J. Farrugia // J. Appl. Cryst. – 1999. – Vol. 32. – P. 837.
10. Sheldrick G.M. SHELXS97 and SHELXL97. - University of Göttingen. Germany. - 1997.
11. MERCURY CSD 1.5. Cambridge Crystallographic Data Centre. <http://www.ccdc.cam.ac.uk>.